

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Takahiko KUROSAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: METHOD OF FORMING CAVITY BETWEEN MULTILAYERED WIRINGS

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY  
Japan

APPLICATION NUMBER  
2002-314248

MONTH/DAY/YEAR  
October 29, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

**C. Irvin McClelland**  
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 2 9 日  
Date of Application:

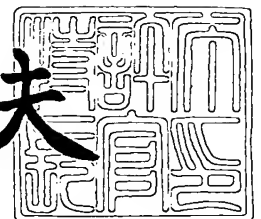
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 1 4 2 4 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 1 4 2 4 8 ]

出      願      人                      J S R 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月    4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 4 5 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 10172

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 黒澤 孝彦

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 白土 香織

【特許出願人】

    【識別番号】 000004178

    【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

    【代表者】 吉田 淑則

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013066

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

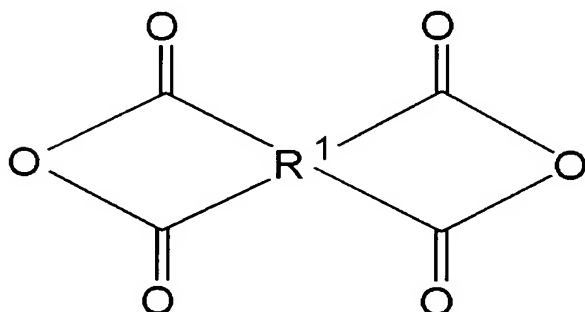
【発明の名称】 多層配線間の空洞形成用重合体および多層配線間の空洞形成方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（１）で表される少なくとも１種の脂環族テトラカルボン酸二無水物と、一般式（２）で表される少なくとも１種の脂環族ジアミンとから得られるポリアミック酸および／またはポリイミドである、多層配線間の空洞形成用重合体。

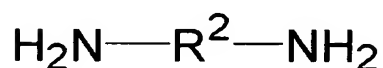
## 【化 1】

一般式（１）



## 【化 2】

一般式（２）



[式（１）中、R<sup>1</sup>は炭素数４～２０の四価脂環族炭化水素基を表し、該四価脂環族炭化水素基は分子内に環状エーテル構造を含むことが出来る。式（２）中、R<sup>2</sup>は炭素数４～２０の二価脂環族炭化水素基を表す。]

【請求項 2】 ポリスチレン換算重量平均分子量が１,０００～５００,０００の範囲であることを特徴とする、上記請求項 1 に記載の脂環族重合体。

【請求項 3】 不活性ガス雰囲気中および／または真空雰囲気中、３５０℃で１時間加熱した際の重量減少が５重量％以下、かつ５００℃で１時間加熱した際の重量減少が８０重量％以上である請求項 1～2 に記載の脂環族重合体。

【請求項 4】 ガラス転移温度が２００℃以上である請求項 1～2 に記載の脂環

族重合体。

【請求項 5】 2 5℃における弾性率が 5 G P a 以上である請求項 1 ～ 2 に記載の脂環族重合体。

【請求項 6】 半導体基板上に形成された第一の絶縁膜の表面を請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の多層配線間の空洞形成用重合体で被覆する工程と、前記多層配線間の空洞形成用重合体をパターンニングする工程と、前記多層配線間の空洞形成用重合体に形成されたパターン中に金属配線を形成する工程と、金属配線を含有する多層配線間の空洞形成用重合体上に第二の絶縁膜を形成する工程と、加熱により前記多層配線間の空洞形成用重合体を除去する工程により金属配線間に空洞を形成する事を特徴とする、配線間の空洞形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、脂環族重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは特定の脂環族テトラカルボン酸二無水物と特定の脂環族ジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸および／またはポリイミドであり、特定の耐熱温度と特定の熱分解温度を発現し、例えば半導体素子などにおける金属配線間に容易に空洞構造を形成させることが可能な熱分解性脂環族重合体およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、C V D 法などの真空プロセスで形成されたシリカ ( S i O<sub>2</sub> ) 膜が多用されている。また、主に平坦化を目的として、S O G ( S p i n o n G l a s s ) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されている。近年、半導体素子などの高集積化に伴い、配線相互間の寄生容量を低減して配線遅延を改善することを目的に、低誘電率の層間絶縁膜に対する要求が高まっている。しかしながら、CVD法では比較的緻密な膜が得られるため、誘電率 2 . 5 以下の低誘電率を得ることが難しい。また、SOGの多孔質化では、多孔質化に伴う吸湿性の増加により誘電率が上昇するため、膜密度低下による低誘電率化の効果が相

殺され、低誘電率膜を得ることが難しい。また、有機 S O G と呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されているが、誘電率 2.3 以下の低誘電率を得ようとした場合、半導体素子形成加工時に必要な膜強度が得られないという課題がある。

そこで配線相互間の寄生容量を低減させる方法として、例えば特開平9-172068 公報や特開平8-83839 公報、特開2001-85519 公報に記載されているような配線間に空洞のある半導体装置が提案されている。

【特許文献 1】

特開平 9 - 1 7 2 0 6 8 号

【特許文献 2】

特開平 8 - 8 3 8 3 9 号

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 8 5 5 1 9 号

【 0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら従来の方法では、まず金属配線の間が有機レジストやシリカ化合物で埋められた構造を作成した後、エッチングもしくはアッシングにより有機レジストやシリカ化合物を除去し金属配線間に空洞を形成させており、操作が煩雑で有るという問題点が有った。

【 0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特定の脂環族テトラカルボン酸二無水物と特定の脂環族ジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸および／またはポリイミドに関し、本発明の脂環族重合体はエッチングやアッシングなどの操作が必要なく簡便な熱処理のみで除去することが可能であり、かつ耐熱温度以下では配線加工プロセスに十分対応可能な機械的強度を持つものである。従って、本発明の脂環族重合体を用いることで半導体素子などにおける金属配線間に容易に空洞構造を形成させることが可能となるものである。

【 0 0 0 5】

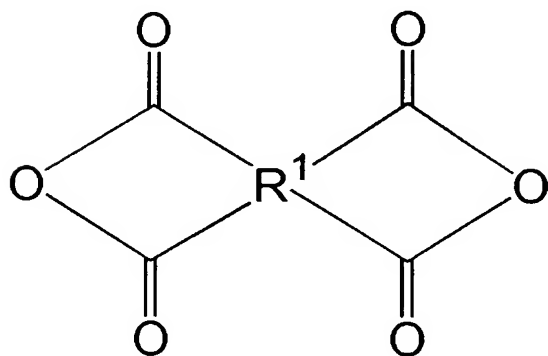
## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の多層配線間の空洞形成用重合体は、下記一般式（１）で表される少なくとも１種の脂環族テトラカルボン酸二無水物と、一般式（２）で表される少なくとも１種の脂環族ジアミンとから得られるポリアミック酸および／またはポリイミドであることを特徴とする。

一般式（１）

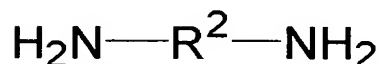
【化３】



【0006】

一般式（２）

【化４】



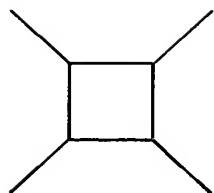
[式（１）中、R<sup>1</sup>は炭素数４～２０の四価脂環族炭化水素基を表し、該四価脂環族炭化水素基は分子内に環状エーテル構造を含むことが出来る。式（２）中、R<sup>2</sup>は炭素数４～２０の二価脂環族炭化水素基を表す。]

【0007】

上記一般式（１）中の炭素数４～２０の四価脂環族炭化水素基R<sup>1</sup>として、例えば下記式（３）～（２７）の四価脂環族炭化水素基を挙げることができる。

式（３）

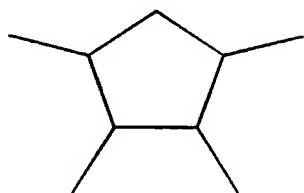
【化 5】



【0 0 0 8】

式 (4)

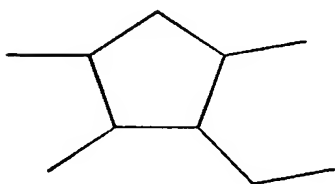
【化 6】



【0 0 0 9】

式 (5)

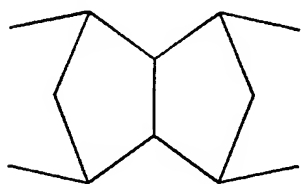
【化 7】



【0 0 1 0】

式 (6)

【化 8】

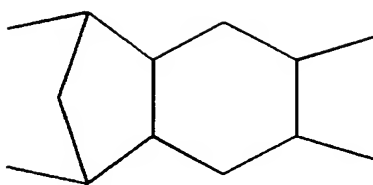


【0 0 1 1】

式 (7)



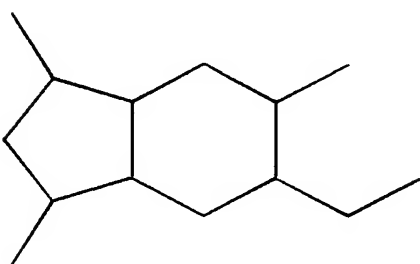
【化 9】



【0 0 1 2】

式 (8)

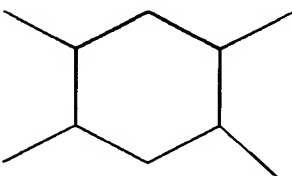
【化 1 0】



【0 0 1 3】

式 (9)

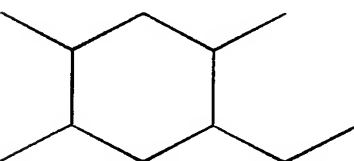
【化 1 1】



【0 0 1 4】

式 (1 0)

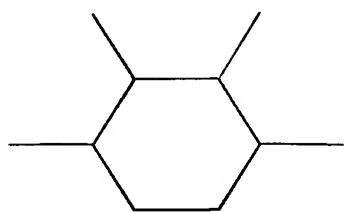
【化 1 2】



【0 0 1 5】

式 (1 1)

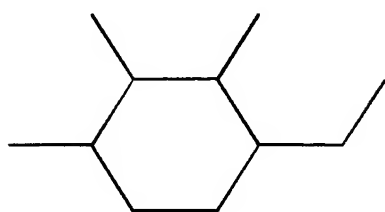
【化 1 3】



【0 0 1 6】

【化 1 4】

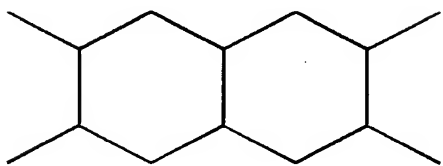
式 ( 1 2 )



【0 0 1 7】

式 ( 1 3 )

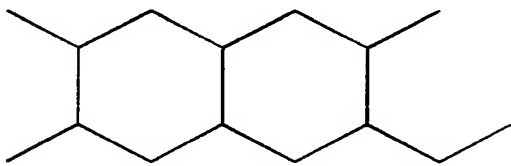
【化 1 5】



【0 0 1 8】

式 ( 1 4 )

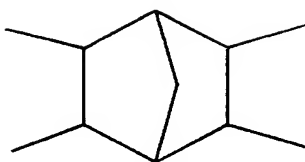
【化 1 6】



【0 0 1 9】

式 ( 1 5 )

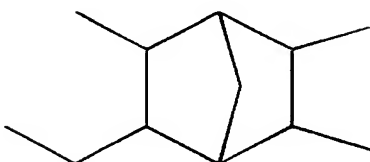
【化 1 7】



【0 0 2 0】

式 ( 1 6 )

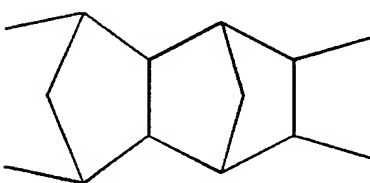
【化 1 8】



【0 0 2 1】

式 ( 1 7 )

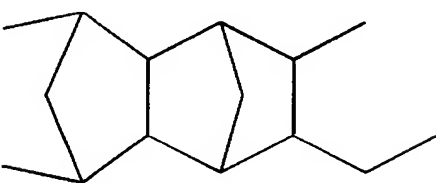
【化 1 9】



【0 0 2 2】

式 ( 1 8 )

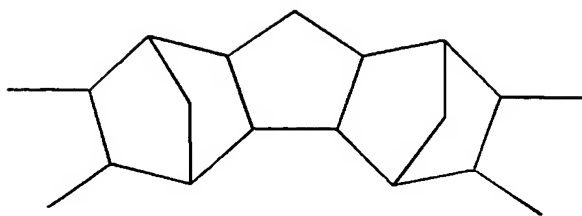
【化 2 0】



【0 0 2 3】

式 ( 1 9 )

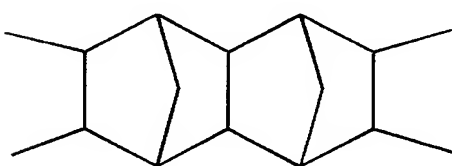
【化 2 1】



【0 0 2 4】

式 (2 0)

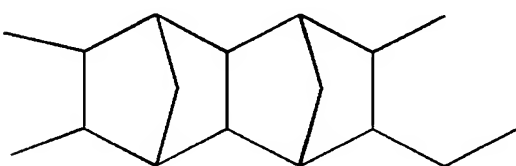
【化 2 2】



【0 0 2 5】

式 (2 1)

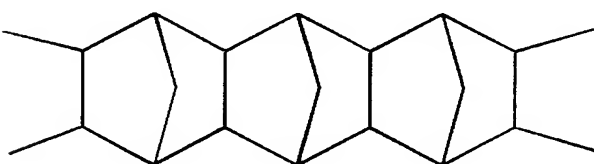
【化 2 3】



【0 0 2 6】

式 (2 2)

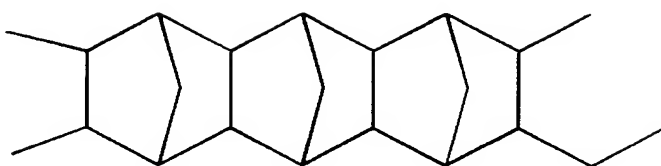
【化 2 4】



【0 0 2 7】

式 (2 3)

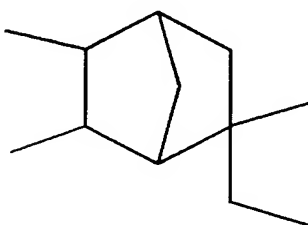
【化 2 5】



【0 0 2 8】

式 ( 2 4 )

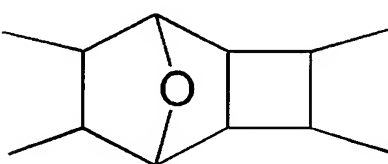
【化 2 6】



【0 0 2 9】

式 ( 2 5 )

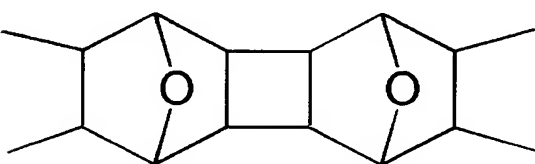
【化 2 7】



【0 0 3 0】

【化 2 8】

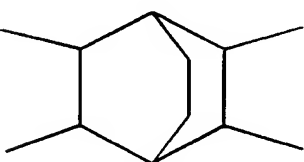
式 ( 2 6 )



【0 0 3 1】

式 ( 2 7 )

【化 2 9】



## 【0032】

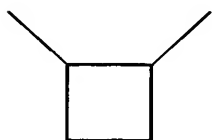
上記式(3)～(27)の四価脂環族炭化水素基を有し、上記一般式(1)で表される脂環族テトラカルボン酸二無水物としては、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]-ドデカン-3,5,9,11-テトラオンを用いることが特に好ましい。かかる脂環族テトラカルボン酸二無水物は単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。

また、上記一般式(2)中の炭素数4～20の二価脂環族炭化水素基R<sub>2</sub>として、例えば下記式(28)～(61)の二価脂環族炭化水素基を挙げることができる。

## 【0033】

式(28)

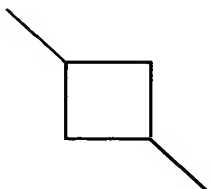
【化30】



## 【0034】

式(29)

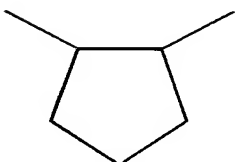
【化31】



## 【0035】

式(30)

【化32】



【 0 0 3 6 】

式 ( 3 1 )

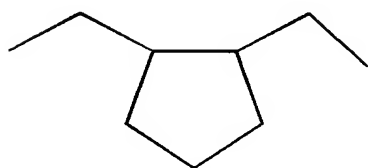
【 化 3 3 】



【 0 0 3 7 】

式 ( 3 2 )

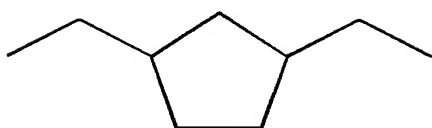
【 化 3 4 】



【 0 0 3 8 】

式 ( 3 3 )

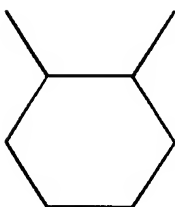
【 化 3 5 】



【 0 0 3 9 】

【 化 3 6 】

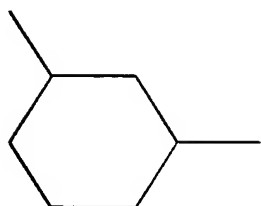
式 ( 3 4 )



【 0 0 4 0 】

式 ( 3 5 )

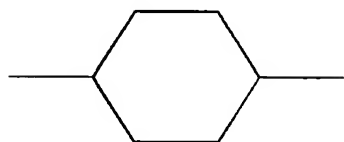
【化 3 7】



【 0 0 4 1】

式 ( 3 6 )

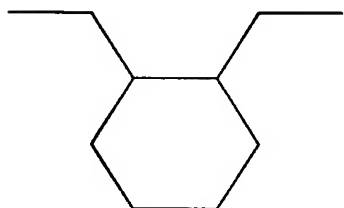
【化 3 8】



【 0 0 4 2】

式 ( 3 7 )

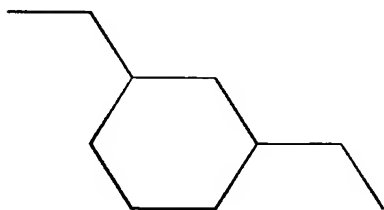
【化 3 9】



【 0 0 4 3】

式 ( 3 8 )

【化 4 0】

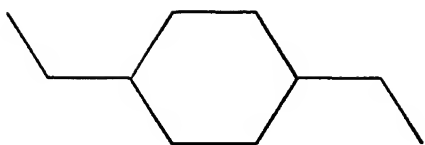


【 0 0 4 4】

式 ( 3 9 )



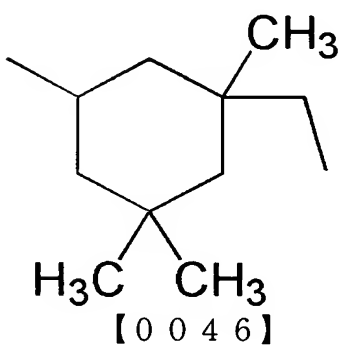
【化 4 1】



【0045】

式 (40)

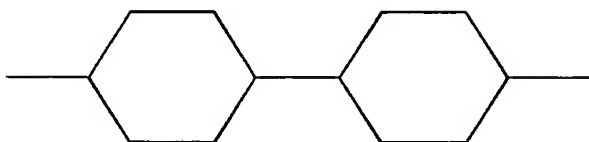
【化 4 2】



【0046】

式 (41)

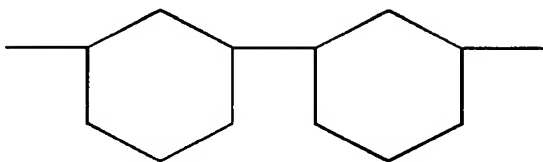
【化 4 3】



【0047】

式 (42)

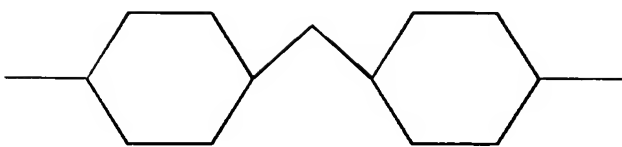
【化 4 4】



【0048】

式 (43)

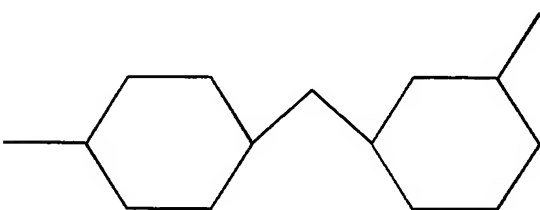
【化 4 5】



【0 0 4 9】

式 ( 4 4 )

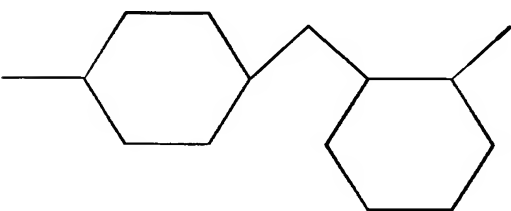
【化 4 6】



【0 0 5 0】

式 ( 4 5 )

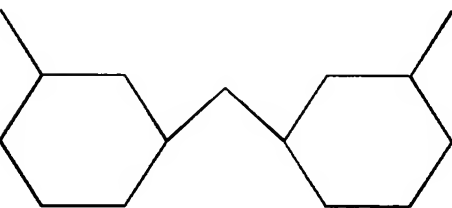
【化 4 7】



【0 0 5 1】

式 ( 4 6 )

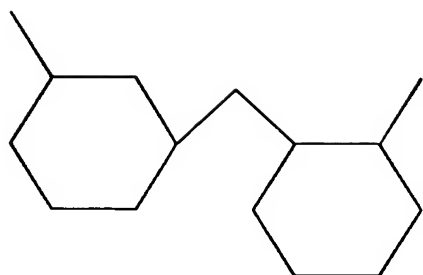
【化 4 8】



【0 0 5 2】

式 ( 4 7 )

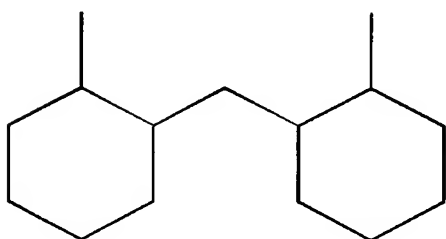
【化 4 9】



【0 0 5 3】

式 ( 4 8 )

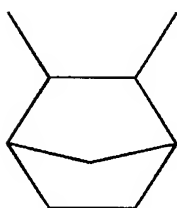
【化 5 0】



【0 0 5 4】

式 ( 4 9 )

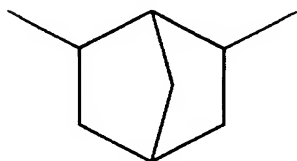
【化 5 1】



【0 0 5 5】

式 ( 5 0 )

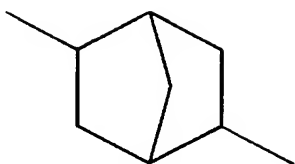
【化 5 2】



【0 0 5 6】

式 ( 5 1 )

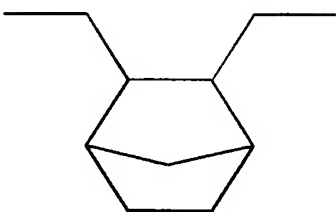
【化 5 3】



【0 0 5 7】

式 ( 5 2 )

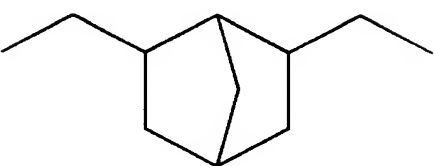
【化 5 4】



【0 0 5 8】

式 ( 5 3 )

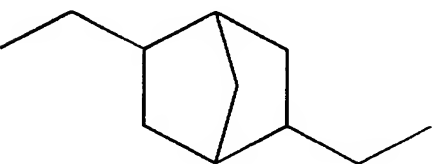
【化 5 5】



【0 0 5 9】

式 ( 5 4 )

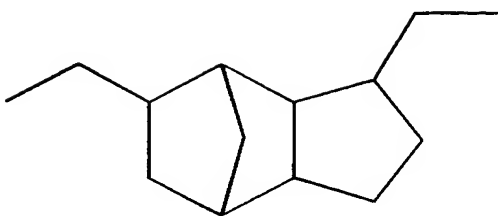
【化 5 6】



【0 0 6 0】

式 ( 5 5 )

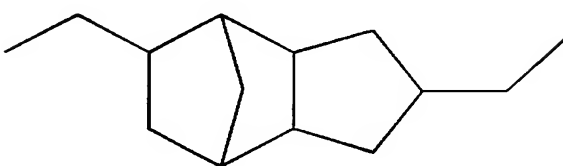
【化 5 7】



【0 0 6 1】

式 ( 5 6 )

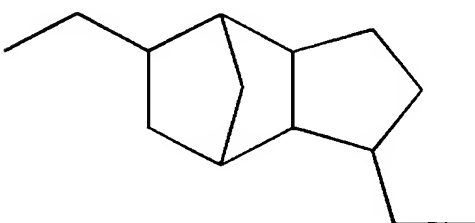
【化 5 8】



【0 0 6 2】

式 ( 5 7 )

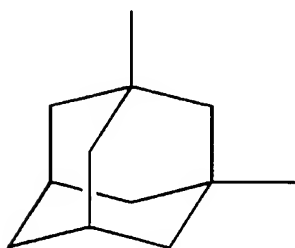
【化 5 9】



【0 0 6 3】

式 ( 5 8 )

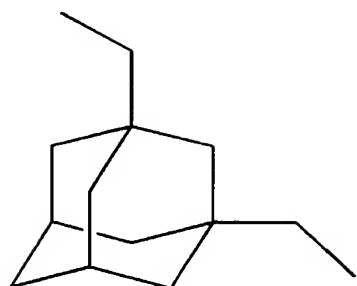
【化 6 0】



【0 0 6 4】

式 ( 5 9 )

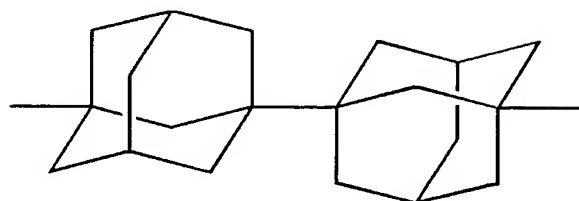
【化 6 1】



【0065】

式 (60)

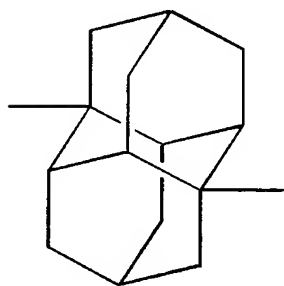
【化 6 2】



【0066】

式 (61)

【化 6 3】



【0067】

上記式 (28) ~ (61) の二価脂環族炭化水素基を有し、上記一般式 (2) で表される脂環族ジアミンとしては、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノビスシクロヘキシル、3, 3'-ジアミノビスシクロヘキシル、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、ビス

(3-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 6-ジアミノ-ジシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-ジシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 3-ビス(アミノメチル)-ジシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ビス(アミノメチル)-ジシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ビス(アミノメチル)-ジシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、3, 9-ビス(アミノメチル)-トリシクロ[6. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカン、4, 9-ビス(アミノメチル)-トリシクロ[6. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカン、5, 9-ビス(アミノメチル)-トリシクロ[6. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカン、1, 3-ジアミノアダマンタン、1, 3-ビス(アミノメチル)アダマンタン、を用いることが好ましい。かかる脂環族ジアミンは単独であるいは2種以上一緒に用いることが出来る。

#### 【0068】

本発明の多層配線間の空洞形成用重合体であるポリアミック酸および／またはポリイミドは下記の方法により調整される。

まず、上記一般式(1)で表される少なくとも1種の脂環族テトラカルボン酸二無水物と、一般式(2)で表される少なくとも1種の脂環族ジアミンとを、非プロトン性極性溶媒および／またはフェノール系溶媒中、1～30重量%の固形分濃度で、0～150℃の温度範囲で1～24時間反応させることにより、本発明のポリアミック酸溶液が得られる。次に必要に応じて、一般式(1)で表される脂肪族テトラカルボン酸二無水物1モルに対して1～20モルの脱水剤と、一般式(1)で表される脂肪族テトラカルボン酸二無水物1モルに対して0.5～30モルのイミド化触媒を添加して、0～180℃の温度範囲で1～24時間反応させることにより、本発明のポリイミド溶液が得られる。ここで、本発明のポリイミドは、用いたポリアミック酸の全てがイミド化している必要はなく、部分的にイミド化しているものも含む。また、本発明のポリアミック酸溶液および／またはポリイミド溶液は、必要に応じて常法により他の有機溶媒と置換することが出来る。

#### 【0069】

本発明に用いられる非プロトン性極性溶媒としては、反応で生成するポリアミック酸を溶解し得るものであれば特に制限はないが、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シク

ロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルスルホルアミド、などを好ましい例として挙げる事ができる。

#### 【0070】

本発明に用いられるフェノール系溶媒としては、反応で生成するポリアミック酸を溶解し得るものであれば特に制限はないが、m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノール、などを好ましい例として挙げる事ができる。

#### 【0071】

本発明において、上記一般式(1)に記載の脂環族テトラカルボン酸二無水物と上記一般式(2)に記載の脂環族ジアミンは、脂環族ジアミン化合物中のアミノ基1当量に対して脂環族テトラカルボン酸無水物化合物中の酸無水物基が0.2~2当量となるように使用割合を調整して用いることが好ましく、前記アミノ基1当量に対して前記酸無水物基が0.7~1.3当量となるように使用割合を調整して用いることがより好ましい。

#### 【0072】

本発明に用いられる脱水剤としては、前記非プロトン性極性溶媒および／またはフェノール系溶媒に溶解もしくは分散し得る酸無水物化合物であれば特に制限はないが、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸、などを好ましい例として挙げる事ができる。

本発明に用いられるイミド化触媒としては、前記非プロトン性極性溶媒および／またはフェノール系溶媒に溶解もしくは分散し得る3級アミンであれば特に制限はないが、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、等の脂肪族3級アミン、N, N-ジメチルアニリン等の芳香族3級アミン、ピリジン、2-メチルピリジン、N-メチルイミダゾール、キノリン等の複素環化合物等を好ましい例として挙げる事ができる。

#### 【0073】

本発明に用いられる置換溶媒としては、前記ポリアミック酸および／またはポリイミドを溶解し得る有機溶媒であれば特に制限はないが、前記非プロトン性極



性溶媒、前記フェノール系溶剤、ジアセトンアルコール等のアルコール系溶剤などを好ましい例として挙げることができる。

本発明において、上記方法に従って合成されたポリアミック酸および／またはポリイミドは、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定したポリスチレン換算重量平均分子量が1,000～500,000の範囲であることが好ましい。分子量範囲が前記範囲を外れると、得られるポリマーの耐熱性が十分でない場合や、溶液粘度が高くなり塗布性などのハンドリング性が低下する場合があり好ましくない。

本発明のポリアミック酸および／またはポリイミドの分子量は、使用する脂環族テトラカルボン酸二無水物と脂環族ジアミンの量を前記範囲内に調整することに加えて、必要であれば、カルボン酸一無水物やモノアミンを適宜添加することにより調整することが可能である。

#### 【0074】

本発明に記載の脂環族重合体は、不活性ガス雰囲気中および／または真空雰囲気中、350℃で1時間加熱した際の重量減少が5重量%以下、かつ500℃で1時間加熱した際の重量減少が80重量%以上である。本発明に記載の特定の耐熱温度と特定の熱分解温度を有する熱分解性脂環族重合体は、簡便な熱処理のみで除去することが可能であり、かつ耐熱温度以下では配線加工プロセスに十分対応可能な機械的強度を持つものである。従って、本発明の脂環族重合体を用いることで半導体素子などにおける金属配線間に容易に空洞構造を形成させることが可能となるものである。

#### 【0075】

ここで、不活性ガスとしてはヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等の希ガス類の他、窒素等を挙げることができる。使用する不活性ガスとしては、純度99.9%以上のものが通常用いられ、99.99%以上のものが好ましく、99.999%以上のものが特に好ましい。用いられる不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムが好ましい。また、真空雰囲気としては、通常100 Torr以下、好ましくは10 Torr以下、特に好ましくは1 Torr以下が用いられる。

本発明の脂環族重合体は、不活性ガス雰囲気中および／または真空雰囲気中 3 5 0℃で 1 時間加熱された際の重量減少が通常 5 重量%以下、好ましくは 3 重量%以下、特に好ましくは 1 重量%以下である。本発明の脂環族重合体は、通常半導体素子の金属配線等の加工が行われる 3 5 0℃以下の温度で熱的に安定であり、半導体素子形成加工用の材料として好ましい。

#### 【 0 0 7 6 】

また、本発明の脂環族重合体は、不活性ガス雰囲気中および／または真空雰囲気中 5 0 0℃で 1 時間加熱された際の重量減少が通常 8 0 重量%以上、好ましくは 9 0 重量%以上、さらに好ましくは 9 5 重量%以上である。また、本発明の脂環族重合体の分解を促進する目的で、前記不活性ガス雰囲気中に水素、酸素、アンモニア、水などを混入させることができる。該混入成分はその混入量において特に制限はないが、通常 5 0 体積%以下、好ましくは 2 5 体積%以下の量で使用される。本発明の脂環族重合体は 5 0 0℃以下での良好な熱分解性を有し、半導体素子形成加工時に通常用いられるエッチングやアッシングなどの煩雑な操作が必要なく簡便な熱処理のみで除去することが可能であり、半導体素子などにおける金属配線間に容易に空洞構造を形成させることを可能とするものである。

#### 【 0 0 7 7 】

さらに、本発明の脂環族重合体は通常 2 0 0℃、好ましくは 2 2 0℃、特に好ましくは 2 4 0℃以上のガラス転移温度を有する。本発明の脂環族重合体は、前記のような高いガラス転移温度を有するため、半導体素子中の金属配線形成時等に高温にさらされた際にも相転移に伴う大きな体積変化を示すことが無く、配線形状の安定性を保つ点で好ましい。

また、本発明の脂環族重合体は、半導体素子形成加工に耐えうる十分な機械的強度を有している。具体的には、本発明の脂環族重合体は通常 0 . 2 G P a 以上、好ましくは 0 . 3 G P a 以上、特に好ましくは 0 . 4 G P a 以上の硬度と、通常 5 . 0 G P a 以上、好ましくは 6 . 0 G P a 以上、特に好ましくは 7 . 0 G P a 以上の弾性率を有するため、CMP等の半導体素子形成加工に適応することが可能である。

本発明の脂環族重合体は必要に応じて膜の形状に加工して用いることができる

。本発明の脂環族重合体の膜は、本発明のポリアミック酸および／またはポリイミドを単独でまたは必要に応じて有機溶剤などで希釈した後、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、フローコート法、スプレーコート法、ホットプレス法等の種々の方法で膜の形状とし、さらに必要に応じて該脂環族重合体の熱分解温度以下の温度に加熱することにより不要な有機溶剤を除去する事により得ることができる。

#### 【0078】

本発明の脂環族重合体を用いることで半導体素子などにおける金属配線間に容易に空洞構造を形成させることが可能となる。具体的には、例えば半導体基板の所定の第一の絶縁膜の表面を本発明の脂環族重合体で被覆する（図1(a)参照）。次に、前記脂環族重合体を通常のリソグラフィ技術およびエッチング技術を用いて金属配線を形成するための空間をパターンニングする（図1(b)参照）。さらに、前記脂環族重合体に形成されたパターン中に通常のメッキやCVD等の方法でCu、Al、W、Mo等の金属を埋め込む（図1(c)参照）。なお、金属を埋め込む際に金属の拡散を防止する目的でTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>やTiN等の層を前記脂環族重合体と金属の間に形成することもできる。また、金属を埋め込んだ後CMPにより表面を平坦化する事ができる。次に、前記金属を埋め込んだ脂環族重合体上に第二の絶縁膜を通常のスピンコートやCVD法等により形成する（図1(d)参照）。最後に、加熱により前記脂環族重合体を除去することで金属配線間に空洞を形成することができる（図1(e)参照）。脂環族重合体の除去は多層金属配線の各層ごとに行うことも、図1(a)から図1(d)までの工程を繰り返したのち何層かをまとめて行うこともできる。

#### 【0079】

##### 【実施例】

以下、本発明について実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明が限定されるものではない。

なお、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量％であることを示している。

また、各種の評価は、次のようにして行なった。

#### 重量平均分子量

GPC法により、ポリスチレン換算重量平均分子量を測定した。

#### 重量減少

熱重量測定法(TG)により、窒素雰囲気中、任意の温度で1時間加熱した際の重量変化を測定した。

#### ガラス転移温度

示差走査熱量測定法(DSC)により測定した。

#### 弾性率および硬度

ナノインデンテーション法により測定した。

【0080】

#### 実施例 1

N<sub>2</sub>雰囲気下、1, 3-ジアミノシクロヘキサン 13.47 gをN-メチル-2-ピロリドン(NMP) 400 mLに溶解し、攪拌しながら25℃で4, 10-ジオキサトリシクロ[6. 3. 1. 0<sup>2,7</sup>]ドデカン-3, 5, 9, 11-テトラオン 26.90 gを添加し、懸濁させた後、50℃に昇温して6時間反応させた。次いで、この反応溶液にNMPを更に400 mL添加し、無水酢酸 48.17 gおよびピリジン 37.97 gを加えて、135℃で2時間反応させた。次いで、反応生成物を大量のメタノールに注いでポリマーを凝固し回収した後、80℃で一晩乾燥した。得られたポリマーの重量平均分子量をGPC法により測定したところ、23,000であった。得られたポリマーをN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解し、シリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、350℃で30分間加熱処理をして、膜厚約1 μmの透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表1に記載の結果を得た。

【0081】

#### 実施例 2

N<sub>2</sub>雰囲気下、1, 4-ジアミノシクロヘキサン 13.47 gをNMP 200 mLに溶解し、攪拌しながら25℃で4, 10-ジオキサトリシクロ[6. 3.

1. 0<sup>2,7</sup>]ドデカン-3, 5, 9, 11-テトラオン26.90 gを添加し、懸濁させた後、50℃に昇温して6時間反応させた。得られたポリマーの重量平均分子量をGPC法により測定したところ、26,000であった。得られたポリマー溶液をシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、350℃で30分間加熱処理をして、膜厚約1 μmの透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表1に記載の結果を得た。

### 【0082】

#### 実施例3

N<sub>2</sub>雰囲気下、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン16.78 gをNMP 400 mLに溶解し、攪拌しながら25℃で4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]ドデカン-3, 5, 9, 11-テトラオン26.90 gを添加し、懸濁させた後、50℃に昇温して6時間反応させた。次いで、この反応溶液にNMPを更に400 mL添加し、無水酢酸48.17 gおよびピリジン37.97 gを加えて、135℃で4時間反応させた。次いで、反応生成物を大量のメタノールに注いでポリマーを凝固し回収した後、80℃で一晩乾燥した。得られたポリマーの重量平均分子量をGPC法により測定したところ、21,000であった。得られたポリマーをγ-ブチロラクトン(GBL)に溶解し、シリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、350℃で30分間加熱処理をして、膜厚約1 μmの透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表1に記載の結果を得た。

### 【0083】

#### 実施例4

N<sub>2</sub>雰囲気下、2,6-ビス(アミノメチル)ジシクロ[2.2.1]ヘプタン18.20 gをNMP 400 mLに溶解し、攪拌しながら25℃で4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]ドデカン-3, 5, 9, 11-テトラオン26.90 gを添加し、懸濁させた後、50℃に昇温して6時間反応させた。次いで、この反応溶液にNMPを更に400 mL添加し、無水酢酸48.17 gお

よびピリジン 3 7 . 9 7 g を加えて、1 3 5 °C で 4 時間反応させた。次いで、反応生成物を大量のメタノールに注いでポリマーを凝固し回収した後、8 0 °C で一晚乾燥した。得られたポリマーの重量平均分子量を G P C 法により測定したところ、1 9 , 0 0 0 であった。得られたポリマーを D M A c に溶解し、シリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、3 5 0 °C で 3 0 分間加熱処理をして、膜厚 1  $\mu$  m の透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表 1 に記載の結果を得た。

#### 【 0 0 8 4 】

##### 実施例 5

N 2 雰囲気下、1 , 3 - ジアミノアダマンタン 1 9 . 6 2 g を N M P 4 0 0 m L に溶解し、攪拌しながら 2 5 °C で 4 , 1 0 - ジオキサトリシクロ [ 6 . 3 . 1 . 0 2 , 7 ] ドデカン - 3 , 5 , 9 , 1 1 - テトラオン 2 6 . 9 0 g を添加し、懸濁させた後、5 0 °C に昇温して 6 時間反応させた。次いで、この反応溶液に N M P を更に 4 0 0 m L 添加し、無水酢酸 4 8 . 1 7 g およびピリジン 3 7 . 9 7 g を加えて、1 3 5 °C で 2 時間反応させた。次いで、反応生成物を大量のメタノールに注いでポリマーを凝固し回収した後、8 0 °C で一晚乾燥した。得られたポリマーの重量平均分子量を G P C 法により測定したところ、2 5 , 0 0 0 であった。得られたポリマーを D M A c に溶解し、シリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、3 5 0 °C で 3 0 分間加熱処理をして、膜厚約 1  $\mu$  m の透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表 1 に記載の結果を得た。

#### 【 0 0 8 5 】

##### 実施例 6

N 2 雰囲気下、1 , 3 - ジアミノシクロヘキサン 1 3 . 4 7 g を N M P 2 0 0 m L に溶解し、攪拌しながら 2 5 °C で 4 , 1 0 - ジオキサテトラシクロ [ 5 . 5 . 1 . 0 2 , 6 . 0 8 , 1 2 ] トリデカン - 3 , 5 , 9 , 1 1 - テトラオン 2 8 . 3 4 g を添加し、懸濁させた後、5 0 °C に昇温して 6 時間反応させた。得られたポリマーの重量平均分子量を G P C 法により測定したところ、2 8 , 0 0 0 であった。得られたポリマー溶液をシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、

350℃で30分間加熱処理をして、膜厚約1 $\mu$ mの透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表1に記載の結果を得た。

#### 【0086】

##### 実施例7

N<sub>2</sub>雰囲気下、2,6-ビス(アミノメチル)ジシクロ[2.2.1]ヘプタン18.20gをNMP200mLに溶解し、攪拌しながら25℃で4,10-ジオキサテトラシクロ[5.5.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,12</sup>]トリデカン-3,5,9,11-テトラオン28.34gを添加し、懸濁させた後、50℃に昇温して6時間反応させた。得られたポリマーの重量平均分子量をGPC法により測定したところ、26,000であった。得られたポリマー溶液をシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、350℃で30分間加熱処理をして、膜厚約1 $\mu$ mの透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表1に記載の結果を得た。

#### 【0087】

##### 比較例1

N<sub>2</sub>雰囲気下、1,3-ジアミノシクロヘキサン11.42gをNMP400mLに溶解し、攪拌しながら25℃で4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]ドデカン-3,5,9,11-テトラオン33.63gを添加し、懸濁させた後、50℃に昇温して6時間反応させた。次いで、この反応溶液にNMPを更に400mL添加し、無水酢酸61.26gおよびピリジン47.47gを加えて、135℃で2時間反応させた。得られたポリマーの重量平均分子量をGPC法により測定したところ、900であった。得られたポリマー溶液を減圧濃縮して固形分濃度約20重量%とし、シリコンウエハ上にスピンコート法により塗布した後、350℃で30分間加熱処理をして、膜厚約1 $\mu$ mの透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表1に記載の結果を得た。

#### 【0088】

##### 比較例2

N<sub>2</sub> 雰囲気下、1, 6-ジアミノヘキサン 13.71 g を NMP 400 mL に溶解し、攪拌しながら 25℃ で 4, 10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]ドデカン-3, 5, 9, 11-テトラオン 26.90 g を添加し、懸濁させた後、50℃ に昇温して 6 時間反応させた。次いで、この反応溶液に NMP を更に 400 mL 添加し、無水酢酸 48.17 g およびピリジン 37.97 g を加えて、135℃ で 4 時間反応させた。次いで、反応生成物を大量のメタノールに注いでポリマーを凝固し回収した後、80℃ で一晩乾燥した。得られたポリマーの重量平均分子量を GPC 法により測定したところ、23,000 であった。得られたポリマーを  $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL) に溶解し、シリコンウエハ上にスピコート法により塗布した後、350℃ で 30 分間加熱処理をして、膜厚約 1  $\mu$ m の透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表 1 に記載の結果を得た。

### 【0089】

#### 比較例 3

N<sub>2</sub> 雰囲気下、1, 3-ジアミノベンゼン 12.76 g を NMP 400 mL に溶解し、攪拌しながら 25℃ で 4, 10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]ドデカン-3, 5, 9, 11-テトラオン 26.90 g を添加し、懸濁させた後、50℃ に昇温して 6 時間反応させた。次いで、この反応溶液に NMP を更に 400 mL 添加し、無水酢酸 48.17 g およびピリジン 37.97 g を加えて、135℃ で 4 時間反応させた。次いで、反応生成物を大量のメタノールに注いでポリマーを凝固し回収した後、80℃ で一晩乾燥した。得られたポリマーの重量平均分子量を GPC 法により測定したところ、18,000 であった。得られたポリマーを DMAc に溶解し、シリコンウエハ上にスピコート法により塗布した後、350℃ で 30 分間加熱処理をして、膜厚 1  $\mu$ m の透明な塗膜を得た。この塗膜の重量減少、ガラス転移温度、弾性率および硬度を前記方法により測定したところ、表 1 に記載の結果を得た。



【0 0 9 0】

【表 1】

	重量平均 分子量	重量減少 (%)		ガラス転移温 度 (°C)	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)
		350°C	500°C			
実施例 1	23000	0.5	95	> 2 5 0	8. 0	0. 4
実施例 2	26000	0.6	95	> 2 5 0	7. 8	0. 4
実施例 3	21000	0.9	97	> 2 5 0	7. 6	0. 4
実施例 4	19000	0.7	96	> 2 5 0	8. 5	0. 5
実施例 5	25000	0.9	96	> 2 5 0	8. 1	0. 4
実施例 6	28000	0.8	97	> 2 5 0	7. 7	0. 4
実施例 7	26000	0.6	96	> 2 5 0	7. 5	0. 4
比較例 1	900	5.5	97	> 2 5 0	7. 1	0. 3
比較例 2	23000	6.3	97	2 3 0	5. 0	0. 2
比較例 3	18000	0.7	72	> 2 5 0	7. 9	0. 4

【0 0 9 1】

## 【発明の効果】

本発明は、特定の脂環族テトラカルボン酸二無水物と特定の脂環族ジアミンとを反応させて得られる脂環族重合体およびその製造方法に関する。本発明の脂環族重合体は、特定の耐熱温度と特定の熱分解温度を有するため、エッチングやアッシングなどの操作が必要なく簡便な熱処理のみで除去することが可能であり、かつ耐熱温度以下では配線加工プロセスに十分対応可能な機械的強度を持つ。従って、本発明の脂環族重合体を用いることで半導体素子などにおける金属配線間に容易に空洞構造を形成させることが可能となるものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

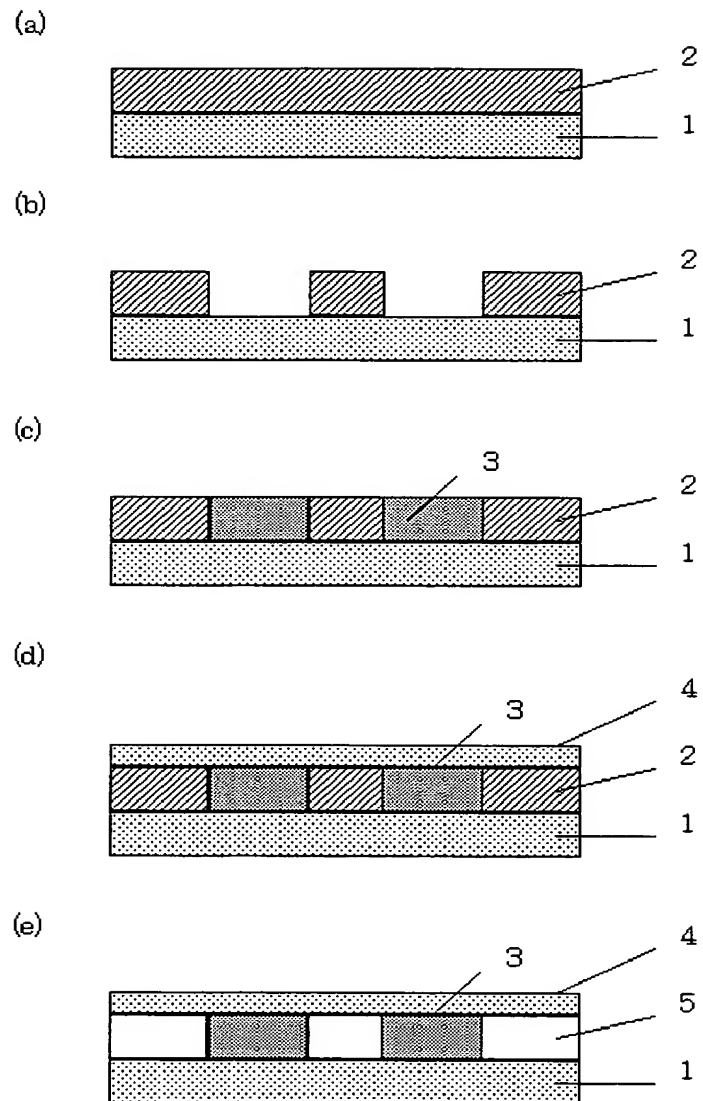
本発明の金属配線間の空洞形成方法のプロセスを示す図である。

【符号の説明】

- 1 ; 絶縁膜 1
- 2 ; ポリマー
- 3 ; 金属
- 4 ; 絶縁膜 2
- 5 ; 空洞

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特定の耐熱温度と特定の熱分解温度を発現し、例えば半導体素子などにおける金属配線間に容易に空洞構造を形成させることが可能な熱分解性脂環族重合体およびその製造方法を得る。

【解決手段】 少なくとも 1 種の脂環族テトラカルボン酸二無水物と、少なくとも 1 種の脂環族ジアミンとから得られるポリアミック酸および／またはポリイミドである、多層配線間の空洞形成用重合体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 4 2 4 8
受付番号	5 0 2 0 1 6 3 1 1 5 0
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月29日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 4 2 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 1 9 日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
4. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 J S R 株式会社